

AN - 1993-070329 [09]  
A - [001] 014 03- 034 06- 074 075 076 077 09- 13- 230 231 24- 27& 28& 316  
332 359 398 427 431 445 473 477 57& 582 59& 62& 726  
AP - JP19910198422 19910712  
CPY - NIPP  
DC - A32 J04 L01  
DR - 1544-U 1694-U 1966-U  
FS - CPI  
IC - B01J13/14  
KS - 0044 0229 0411 0412 0418 0419 2001 2020 2198 2202 2318 2378 2427 2440  
2493 2507 2729 2847 3003 3152 3173 3267 3317  
MC - A04-F04 A10-E A11-B05D A11-C02 A12-W05 J04-A06 L02-A03 L02-J02B  
PA - (NIPP ) NIPPON INST BIOLOGICAL SCIENCE  
PN - JP5015772 A 19930126 DW199309 B01J13/14 003pp  
PR - JP19910198422 19910712  
XA - C1993-031011  
XIC - B01J-013/14  
AB - J05015772 Prodn. comprises preparing an emulsion by adding inorganic  
fine particles (core material) to an organic solvent soln. of  
copolymer of (meth)acrylic acid and vinyl monomer which is capable of  
copolymerising with the (meth)acrylic acid; neutralising the  
(meth)acrylic acid portion; and crosslinking the neutralised copolymer  
to form microcapsules of crosslinked neutralised copolymer contg.  
inorganic fine particles as the core material.  
- USE/ADVANTAGE - Titanium oxide, silica and alumina are economically  
encapsulated by the method.  
- In an example, Aron S-1045 (acrylic copolymer or TOAGOSEI CHEMICAL  
INDUSTRY CO.) (2 wt.%) was added to toluene to prepare a 200g soln.,  
Emulgen 109P (surfactant of Kao Corp.) (35g) was further added to form  
organic solvent of copolymer. Glass frit (100g) was dispersed into the  
soln. to form emulsion after neutralising the acrylic acid portion in  
Aron S-1045 by adding 4% NaOH soln. and 1% NaCl aq. soln. 100g was  
instantaneously added to crosslink the neutralised copolymer in the  
emulsion to form microcapsule contg. glass frit. The dried  
microcapsule had Aron S-1045 neutralised crosslinked fil(Dwg.0/0)  
AW - METHACRYLIC]  
AKW - METHACRYLIC]  
IW - MICROCAPSULE PRODUCE ENCAPSULATE SILICA ALUMINA ADD INORGANIC FINE  
PARTICLE SOLUTION POLYVINYL METHO POLYACRYLIC ACID COPOLYMER  
NEUTRALISE ACID PORTION CROSSLINK  
IKW - MICROCAPSULE PRODUCE ENCAPSULATE SILICA ALUMINA ADD INORGANIC FINE  
PARTICLE SOLUTION POLYVINYL METHO POLYACRYLIC ACID COPOLYMER  
NEUTRALISE ACID PORTION CROSSLINK  
NC - 001  
OPD - 1991-07-12  
ORD - 1993-01-26  
PAW - (NIPP ) NIPPON INST BIOLOGICAL SCIENCE  
TI - Microcapsule prodn., used for encapsulation of silica, alumina, etc. -  
by adding inorganic fine particles to soln. of vinyl]-(meth)acrylic]  
acid copolymer, neutralising acid portion, crosslinking, etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-15772

(43) 公開日 平成5年(1993)1月26日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/14		8317-4G	B 0 1 J 13/02	B

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平3-198422	(71) 出願人	390039974 日本純薬株式会社 東京都中央区日本橋本石町3丁目3番4号
(22) 出願日	平成3年(1991)7月12日	(72) 発明者	波切 行雄 神奈川県横浜市鶴見区江ヶ崎3番63号 日 本純薬株式会社鶴見工場内
		(72) 発明者	中野 隆裕 神奈川県横浜市鶴見区江ヶ崎3番63号 日 本純薬株式会社鶴見工場内
		(74) 代理人	弁理士 幸田 全弘

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセルの製法

(57) 【要約】

【目的】 芯物質である無機質微粒子を、カプセル化に使用した被膜物質によって有効に助長することのできるマイクロカプセルの製法を提供する。

【構成】 (メタ) アクリル酸と、該 (メタ) アクリル酸と共重合可能な他のビニル系単量体との共重合で得た共重合体の有機溶剤溶液中に、無機質微粒子を添加し乳化状の分散液を生成する。この分散液中の共重合体の (メタ) アクリル酸を中和し、得た共重合体中和物を架橋させて無機質物質を芯物質とし、共重合体中和物の架橋体を被膜物質としたマイクロカプセルを得る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリル酸と、該 (メタ) アクリル酸と共重合可能な他のビニル系単量体との共重合で得た共重合体の有機溶剤溶液に、芯物質である無機質微粒子を添加して乳化状の分散液を生成し、この分散液中の前記共重合体の (メタ) アクリル酸分を中和し、得られた共重合体中和物を架橋させることによって無機質微粒子を芯物質とし、前記共重合体中和物の架橋体を被膜物質としたマイクロカプセルを得ることを特徴とするマイクロカプセルの製法。

【請求項2】 前記分散液は、芯物質を添加した有機溶剤溶液に界面活性剤を添加して生成したものであることを特徴とする請求項1記載のマイクロカプセルの製法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、酸化チタンなどの無機顔料やシリカ、アルミナ、ガラスフリット等の各種の無機質微粒子を芯物質としたマイクロカプセルの製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 マイクロカプセルは、ミクロン単位の微細な容器 (カプセル) 内に各種の物質を封じ込めたもので、カプセルを破壊することによって内部の芯物質を放出したり、封じ込めた芯物質をカプセルを通してゆるやかに放出するなど多岐に亘る利用ができるため、多くの有用性を持つものである。

【0003】 一般に無機物質を芯物質とし、高分子物質を被膜物質としてマイクロカプセルを製造する方法には、コアセルベーション法などの物理化学的方法と、気中乾燥法や液中乾燥法などの物理的方法が知られている。物理化学的方法として知られているコアセルベーション法は、被膜物質を構成するポリマーに対して易溶性の有機溶剤と、該ポリマーに対して不溶性の有機溶剤とを組み合わせることで相分離によってマイクロカプセルとするものである。

【0004】 前記物理的方法における気中乾燥法には、転動流動コーティング法とスプレードライニング法がある。一方の転動流動コーティング法は、芯物質となる粉体、たとえばガラス等の微粒子を気中に懸濁させながらエポキシ樹脂やメチルメタクリレート樹脂などの高分子物質を溶解させた塩化メチレン溶液を、前記微粒子に噴霧してマイクロカプセルを調製する方法である。他方のスプレードライニング法は、芯物質となる粉体を高分子物質からなる被膜物質を溶解した塩化メチレン溶液中に分散させ、この分散液を気中に噴霧して、瞬間的に溶剤を揮発させて、粉体をコーティングする方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記のマイクロカプセルの製法にはそれぞれ一長一短がある。一方のコアセルベーション法は、被膜物質として無害で優れた被膜形成

2

能を持つゼラチンを使用するか、もしくはゼラチン-アラビアゴムを使用してコアセルベート滴を生成する手段が最も一般的であるが、相分離を生起させてマイクロカプセルを生成するために被膜物質の濃度、温度などの条件設定を厳密にする必要がある。他方の物理的製法としての気中乾燥法など方法は、液の噴霧のための装置を必要とする。

【0006】 一般的に、これら公知の方法は、マイクロカプセルの製造面に主眼が置かれ、得られたマイクロカプセルの利用面についてはほとんど配慮されていない。したがって、芯物質のみを利用する場合に、この芯物質の利用に被膜物質が寄与して芯物質の利用を助長するような考慮がなされていないのが実情である。

【0007】 発明者等はかかる現状に鑑み、無機質微粒子を芯物質としたマイクロカプセルの利用面において、芯物質である無機質微粒子を、カプセル化に使用した被膜物質によってより有効に助長することができる新規なマイクロカプセルの製造を目的として鋭意研究試験の結果、この発明を完成するに至ったものである。

20 【0008】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、この発明のマイクロカプセルの製法は、(メタ) アクリル酸と、該 (メタ) アクリル酸と共重合可能な他のビニル系単量体との共重合で得た共重合体の有機溶剤溶液に、芯物質である無機質微粒子を添加して乳化状の分散液を生成し、この分散液中の前記共重合体の (メタ) アクリル酸分を中和し、得られた共重合体中和物を架橋させることによって無機質微粒子を芯物質とし、前記共重合体中和物の架橋体を被膜物質としたマイクロカプセルを得ることを特徴とするものである。

【0009】 この発明において、芯物質とする無機質微粒子としては、酸化チタンなどの無機顔料やシリカ、アルミナ、ガラスフリットなどを挙げることができる。

【0010】 有機溶剤に溶解させる (メタ) アクリル酸と、該 (メタ) アクリル酸と共重合可能な他のビニル系単量体との共重合で得られる共重合体は、(メタ) アクリル酸と、(メタ) アクリル酸のアルキルエステル、たとえば (メタ) アクリル酸のメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル等のエステルとの共重合による共重合体の使用が好ましい。(メタ) アクリル酸と、共重合可能な他のビニル系単量体との配合割合には特に制限はないが、官能基を有するモノマーである (メタ) アクリル酸は、おおむね少量 (5重量%以下) でよい。

【0011】 かかる共重合体を溶解する有機溶剤としては、トルエン、キシレン等を使用することができる。この共重合体の有機溶剤溶液に、前記芯物質である無機質微粒子を加えて乳化状の分散液となすものであるが、前記芯物質の添加の前、あるいは添加後に有機溶剤溶液中に界面活性剤を加えることが好ましく、これによって芯物質を均一に分散させた乳化状の分散液を得ることがで

きる。

#### 【0012】

【作用】この発明のマイクロカプセルの製法は、無機質微粒子を芯物質とするもので、この芯物質を、(メタ)アクリル酸と、該(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のビニル系単量体との共重合で得た共重合体の有機溶剤溶液に添加し、生成した乳化状の分散液中の共重合体の(メタ)アクリル酸分を中和すると共に、得た共重合体中和物を架橋させてマイクロカプセルを形成するため、得られたマイクロカプセルは、芯物質の表面が前記共重合体中和物の架橋体からなる被膜物質で包囲結合されているものである。したがって、最終的に芯物質に包囲結合させた共重合体中和物の架橋体からなる被膜物質は、熱溶融によって前記無機質微粒子を相互に結合して一種のバインダーとなるので、たとえば、このマイクロカプセルの芯物質を他物の表面に加熱によって結着する場合、加熱することによって被膜物質を溶融させ、無機質微粒子相互の結合および他物への結着を有効に助長することができる。また、より高温の加熱によって実質的に芯物質である無機質微粒子を溶融させて使用するような場合には、この高温加熱で融解した被膜物質が溶融した無機質微粒子に均一に溶け込んで、艶や光沢のある無機質微粒子の層を形成することができる。

#### 【0013】

【実施例】以下、実施例を示してこの発明のマイクロカプセルの製法によって、無機質微粒子を芯物質としたマイクロカプセルの製造例を詳細に説明する。

#### 【0014】実施例1

トルエンに、アロンS-1045(東亜合成化学工業株式会社のアクリル系共重合体の商品名)を2重量%加えて全量200gの混合溶液を生成し、この混合溶液に界面活性剤としてエマルゲン109P(花王株式会社の界面活性剤の商品名;以下同じ)35gを添加し、完全に溶解させて共重合体の有機溶剤溶液を得た。この有機溶剤溶液に、ガラスフリット100gを添加して攪拌によって均一分散させ、乳化状態の分散液を調製した。この分散液に、4%の苛性ソーダ水溶液を添加してアロンS-1045中のアクリル酸分を完全中和させた。その際、中和熱が出るので液温を20℃に保ち、あらかじめ調製した1%の塩化カルシウム水溶液100gを、前記分散液中に一気に添加して分散液中の共重合体中和物を

架橋させ、ガラスフリットを芯物質としたマイクロカプセルを形成させた。前記分散液を濾過して生成されたマイクロカプセルを分離し、温度40℃の温水で洗浄し、風乾することによってガラスフリットの表面にアロンS-1045の中和物の架橋体からなる被膜が形成された乾燥マイクロカプセルを得た。

#### 【0015】実施例2

トルエンに、メタクリル酸の共重合体を2重量%加えて全量が200gの混合溶液を生成し、この混合溶液に界面活性剤としてエマルゲン109Pを35g添加し、これを完全に溶解させて共重合体の有機溶剤溶液を得た。この有機溶剤溶液に、シリカ粉末100gを添加して攪拌によって均一分散させ、乳化状態の分散液を調製した。この分散液に、10%苛性ソーダ水溶液を加えてアクリル酸共重合体中のアクリル酸分を完全中和させ、この分散液に1%塩化カルシウム水溶液100gを一気に添加して分散液中の共重合体中和物を架橋させ、シリカを芯物質としたマイクロカプセルを形成させた。前記分散液を濾過して生成されたマイクロカプセルを分離し、温度37℃の温水で洗浄し、風乾することによって、シリカ粉末の表面に架橋された前記メタクリル酸共重合体の中和物の架橋体からなる被膜が形成された乾燥マイクロカプセルを得た。

#### 【0016】

【発明の効果】この発明のマイクロカプセルの製法は、(メタ)アクリル酸と、該(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のビニル系単量体との共重合で得た共重合体(メタ)の有機溶剤溶液に、無機質微粒子を添加して乳化状の分散液を生成し、この分散液中の共重合体の(メタ)アクリル酸分を中和し、この共重合体中和物を架橋させることによって無機質微粒子を芯物質とし、共重合体中和物の架橋体を被膜物質としたマイクロカプセルを容易かつ安価に製造することができる。

【0017】この発明の方法で得られたマイクロカプセルは、芯物質である無機質微粒子の表面に確実な被膜が形成されていると共に、形成された被膜物質がマイクロカプセルの利用に際して芯物質相互の結合や、芯物質の他物への結着、あるいは加熱溶融による無機質微粒子の層への光沢の付与などに有効に寄与することができるものである。